

⑧ Int. Cl.

H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号

A-7924-5E

⑨ 公告 昭和62年(1987)12月26日

発明の数 1 (全3頁)

⑩ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

⑪ 特 願 昭57-113499

⑫ 公 開 昭59-3914

⑬ 出 願 昭57(1982)6月29日

⑭ 昭59(1984)1月10日

| | | | |
|---------|------------|---------------|-------------|
| ⑮ 発 明 者 | 村 中 孝 義 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑯ 発 明 者 | 森 元 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 藤 原 誠 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 山 崎 芳 裕 | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社 | 門真市大字門真1006番地 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 宮井 暎夫 | | |
| ㉑ 審 査 官 | 大 澤 孝 次 | | |

1

2

① 特許請求の範囲

1 水分量が極めて少ない電解液を含浸したセパレータと、このセパレータの両面に対接されてカーボン系電極材料からなる分極性電極と、これらの組合せ体を収納して底部で前記分極性電極の一方と電気接触する金属ケースと、この金属ケースに嵌められて前記分極性電極の他方と電気接触する金属ふたと、この金属ふたの周縁と前記金属ケースの開口縁との間に介在されて相互に絶縁するとともに前記金属ケースの開口縁により一体にか

2 前記電極材料は、黒鉛、カーボンブラックもしくは活性炭またはこれらの組合せからなる特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

3 前記電極材料は、カーボン繊維布もしくは活性炭化カーボン繊維布である特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

4 前記金属ケースおよび金属ふたはアルミニウムもしくはステンレス製である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の電気二重層キャパシタ。

発明の詳細な説明

この発明は電気二重層キャパシタに関するものである。

この電気二重層キャパシタは、分極性電極と電

解質(液)との界面で形成される電気二重層を利用した静電容量の大きい特性を有するものである。たとえば、円盤型(コイン型、ボタン型)の具体例について第1図に示すように、黒鉛、活性炭、カーボンブラック若干のバインダ等からなる炭素電極1の間に電解液2を含浸させたセパレータ3を介在させ、集電体と外装材を兼ねた導電性樹脂5、6および絶縁性リング4で接着剤により密封していた。この方式は、水溶液電解液を用いる電気二重層キャパシタの場合、導電性樹脂を溶解することがないため有利な方法であるが、合成樹脂であるため、外圧を受け易いことや電気回路への結線の場合の外端子への接続は導電性合成樹脂5、6の全面に金属極板を配し、加圧ぎみに固定する必要があつた。そのため、第1図の構成のままでは半完成であり、完成品としては部品点数が増大する結果となつた。

そこで導電性合成樹脂5、6に代えて、金属材料を用いることが考えられるが、金属製とするためには、セパレータ3に使用する電解液に耐える金属、または金属を侵さない電解液の選択が必要となるという欠点があつた。すなわち合成樹脂は稀硫酸など水溶液系の電解液には不活性であり、有機溶媒では溶解し易いが金属はその逆の性質をもつのが普通だからである。

したがって、この発明の目的は、部品点数を削

3.

減でき、構造が簡単になり、しかも強度および耐久性があつてプリント基板への実装に支障のない電気二重層キャパシタを提供することである。

この発明は金属の持つ機械的強度の大幅向上と電気導電性の高さに注目し、前記導電性合成樹脂 5, 6 に代えて金属ふた 12 および金属ケース 13 を形成している。金属としてはバルブ金属であるアルミニウムと不銹鋼であるステンレスを選択した。アルミニウムは99.9%以上の高純度のものが望ましくステンレスは18-8ステンレスおよびクロム比率の高いハイクロムステンレスが望ましいことが確かめられた。しかし、セパレータ 9 の電解液 10 についても、特に水分量を十分に低下させないと金属に孔食が発生することも判明し、たとえばガンマーブチロラクトンが100部とテトラエチルアンモニウムパークロレートが15部からなる電解液で水分量を150ppm以下に、望ましくは50ppm以下にする必要があることを確認した。以上の材料の選択によつて成されたものが第2図のものである。すなわち、前記セパレータ 9 の両面に分極性電極 8 を対接して金属ケース 13 の底部に納め、上面の分極性電極 8 の表面に金属ふた 12 を被せるとともに金属ふた 12 の周縁と金属ケース 13 の開口との間に絶縁封口体 11 を介在し、金属ケース 13 の開口縁を絶縁封口体 11 上にかしめて一体にする。構成中分極性電極 8 は活性炭、黒鉛、アセチレンブラックを若干のバインダで混練、プレスしたものやアルミニウム、ステンレスの集電体に担持させたもの、さらには活性炭化したカーボン繊維布を用いた。セパレータ 9 はポリプロピレンの微孔かつ多孔フィルムまたはガラス繊維混抄マニラ麻抄紙を用いた。電解液 10 としては前述の組成で水分量は50ppm以下に調整し用いた。金属ケース 12, 13 は99.9%の高純度アルミニウムまたはステンレス

4

(SUS304)を用いた。封口体 11 はポリプロピレン、フッ素ゴム、IIRゴム、EPTゴムなどを用いた。

以下にその実施例を述べる。製品寸法は全て25φ(直径)、厚み1.5mmである。

比較例 1

導電性樹脂 5, 6 はカーボンブラックを含有するブチルゴム、電解液 2 に30%硫酸を使用、セパレータ 3 は30μmの多孔ポリプロピレンフィルムを使用した。実測の結果、静電容量は3F、内部抵抗は0.5Ω、耐電圧は0.8Vである。

比較例 2

金属ケース 13 および金属ふた 12 の金属材料は厚み0.35mmのアルミニウム、電解液 10 は30%硫酸、セパレータ 9 は前記 1 と同じものを使用した。結果は金属ケース 13 が溶解し、特性測定不可能であつた。

実施例 1

金属材料 12, 13 は厚み0.35mmのアルミニウム、電解液 10 はガンマーブチロラクトン100部、テトラエチルアンモニウムパークロレート15部、セパレータ 9 は前記 1 と同じである。結果は静電容量が2F、内部抵抗が1Ω、耐電圧が2Vである。

実施例 2

金属材料 12, 13 は0.25mm(厚)のステンレス(SUS304)、その他は実施例 1 と同じで特性もほぼ同じであつた。

実施例 3

実施例 2 において、電解液 10 の水分量を(1) 250ppm、(2) 150ppm、(3) 50ppm、(4) 10ppmとし、初期値(テスト前)と2V印加、70℃-1000時間後(テスト後)の変化を比較した。結果は下表のとおりである。

(n=10)

| | テ ス ト 前 | | | テ ス ト 後 | | | 金属への影響 |
|-----|------------|----------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|--------|
| | 容 量 (F) | 内部抵抗 (Ω) | もれ電流 (mA) | 容 量 (F) | 内部抵抗 (Ω) | もれ電流 (mA) | |
| (1) | 2.1 | 0.9 | 0.15 | 1.1 | 7.1 | 0.15 | 若干孔食あり |
| (2) | 2.1 | 0.9 | 0.10 | 1.5 | 3.0 | 0.08 | 若干孔食あり |
| (3) | 2.0 | 1.0 | 0.08 | 1.6 | 1.9 | 0.02 | 異常なし |
| (4) | 2.0 | 1.0 | 0.06 | 1.7 | 1.7 | 0.01 | 異常なし |

以上のように、電解液 10 の水分量を規制することによって、金属材料の使用が可能となった。ただし、経済的な金属材料としては、耐食的な酸化膜が形成される高純度のアルミニウムと不銹鋼であるステンレスに限定されるようである。しかし、金属材料を集電体兼極板に使用できるため、自己で両方の分極性電極を加圧ぎみに対向させることができ、さらに両極板の局部のみで接続端子を接触的に受けたり、溶接により端子を付けることができ、独立した電子部品とすることができ

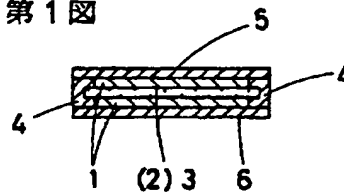
る。また直列接続して耐電圧アップを行う場合にも、ゆるい積層型に結束するだけで良く、その効果は大きい。

15 図面の簡単な説明

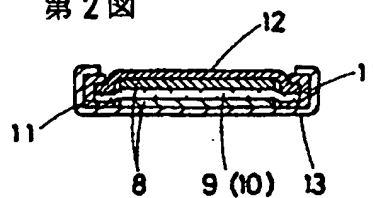
第 1 図は従来例の断面図、第 2 図はこの発明の一実施例の断面図である。

9 ……セパレータ、10 ……電解液、11 ……封口体、12 ……金属ふた、13 ……金属ケース。

第 1 図



第 2 図



平成 5. 6. 30 発行

第 7 部門(2)

特許法第 6 4 条及び特許法第 1 7 条の 3 の規定による補正の掲載

平 5. 6. 30 発行

昭和 5 7 年特許願第 1 1 3 4 9 9 号 (特公昭 6 2 - 6 2 4 4 9 号、昭 6 2. 1 2. 2 6 発行の特許公報 7 (2) - 9 1 [5 9 1] 号掲載) については特許法第 6 4 条及び特許法第 1 7 条の 3 の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁸
H 01 G 9/00

特許第 1 7 4 4 1 3 6 号
識別記号 庁内整理番号
7924-5E

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 水分量が 1 5 0 p p m 以下の電解液を含浸したセパレータと、このセパレータの両面に対接されてカーボン系電極材料からなる分極性電極と、これらの組合せ体を収納して底部で前記分極性電極の一方と直接的に電気接触し、かつ集電体兼極板を構成するアルミニウムもしくはステンレス製の金属ケースと、この金属ケースに嵌められて前記分極性電極の他方と直接的に電気接触し、かつ集電体兼極板を構成するアルミニウムもしくはステンレス製の金属ふたと、この金属ふたの周縁と前記金属ケースの開口縁との間に介在されて相互に絶縁するとともに前記金属ケースの開口縁により一体にかしめられた封口体とを備えた電気二重層キャパシタ。

2 前記電極材料は、黒鉛、カーボンブラツクもしくは活性炭またはこれらの組合せからなる特許請求の範囲第 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

3 前記電極材料は、カーボン繊維布もしくは活性炭化カーボン繊維布である特許請求の範囲第 1 項記載の電気二重層キャパシタ。」と補正する。

2 「発明の詳細な説明」の項を「この発明は電気二重層キャパシタに関するものである。

この電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解質 (液) との界面で形成される電気二重層を利用した静電容量の大きい特性を有するものである。たとえば、円盤型 (コイン型、ボタン型) の具体例について第 1 図に示すように、黒鉛、活性炭、カーボンブラツク若干のバインダ等からなる炭素電極 1 の間に電解液 2 を含浸させたセパレータ 3 を介在させ、集電体と外装材を兼ねた導電性樹脂 5、6 および絶縁性リング 4 で接着剤により密封していた。この方式は、水溶液電解液を用いる電気二重層キャパシタの場合、導電性樹脂を溶解することがないため有利な方法であるが、合成樹脂であるため、外圧を受け易いことや電気回路への結線の場合の外部端子への接続は導電性合成樹脂 5、6 の全面に金属極板を配し、加圧きみに固定する必要があつた。そのため、第 1 図の構成のままでは半完成であり、完成品としては部品点数が増大する結果となつた。

そこで導電性合成樹脂 5、6 に代えて、金属材料を用いることが考えられるが、金属製とするためには、セパレータ 3 に使用する電解液に耐える金属、または金属を侵さない電解液の選択が必要となるという欠点があつた。すなわち合成樹脂は稀硫酸など水溶液系の電解液には不活性であり、有機溶媒では溶解し易いが金属はその逆の性質をもつのが普通だからである。

したがって、この発明の目的は、部品点数を削減でき、構造が簡単になり、しかも強度および耐久性があつてプリント基板への実装に支障のない電気二重層キャパシタを提供することである。

この発明は金属の持つ機械的強度の大幅向上と電気導電性の高さに注目し、前記導電性合成樹脂 5、6 に代えて金属ふた 1 2 および金属ケース 1 3 を形成している。金属としてはバルブ金属であるアルミニウムと不銹鋼であるステンレスを選択した。アルミニウム 9 9. 9 % 以上の高純度のものが望ましくステンレスは 1 8 - 8 ステンレスおよびクロム比率の高いハイクロムステンレスが望ましいことが確かめられた。しかし、セパレータ 9 の電解液 1 0 についても、特に水分量を十分に低下させないと金属に孔食が発生することも判明し、たとえばガンマブチロラクトンが 1 0 0 部とテトラエチルアンモニウムパークロレートが 1 5 部からなる電解液で水分量を 1 5 0 p p m 以下に、望ましくは 5 0 p p m 以下にする必要があることを確認した。以上の材料の選択によつて成されたものが第 2 図のものである。すな

わち、前記セパレータ 9 の両面に分極性電極 8 を対接して金属ケース 13 の底部に納め、上面の分極性電極 8 の表面に金属ふた 12 を被せるとともに金属ふた 12 の周縁と金属ケース 13 の開口との間に絶縁封口体 11 を介在し、金属ケース 13 の開口縁を絶縁封口体 11 上にかしめて一体にする。構成中分極性電極 8 は活性炭、黒鉛、アセチレンブラックを若干のバインダで混練、プレスしたものやアルミニウム、ステンレスの集電体に担持させたもの、さらには活性炭化したカーボン繊維布を用いた。セパレータ 9 はポリプロピレンの微孔かつ多孔フィルムまたはガラス繊維混抄マニラ麻抄紙を用いた。電解液 10 としては前述の組成で水分量は 50 ppm 以下に調整し用いた。金属ケース 12, 13 は 99.9% の高純度アルミニウムまたはステンレス (SUS 304) を用いた。封口体 11 はポリプロピレン、フッ素ゴム、IIR ゴム、EPT ゴムなどを用いた。

以下にその実施例を述べる。製品寸法は全て 25 φ (直径)、厚み 1.5 mm である。

比較例 1

導電性樹脂 5, 6 はカーボンブラックを含有するブチルゴム、電解液 2 に 30% 硫酸を使用、セパレータ 3 は 30 μm の多孔ポリプロピレンフィルムを使用した。実測の結果、静電容量は 3 F、内部抵抗は 0.5 Ω、耐電圧 0.8 V である。

比較例 2

金属ケース 13 および金属ふた 12 の金属材料は厚み 0.35 mm のアルミニウム、電解液 10 は 30% 硫酸、セパレータ 9 は前記 1 と同じものを使用した。結果は金属ケース 13 が溶解し、測定測定不可能であった。

実施例 1

金属材料 12, 13 は厚み 0.35 mm のアルミニウム、電解液 10 はガンマブチロラクトン 100 部、テトラエチルアンモニウムパークロレート 15 部、セパレータ 9 は前記 1 と同じである。結果は静電容量が 2 F、内部抵抗が 1 Ω、耐電圧が 2 V である。

実施例 2

金属材料 12, 13 は 0.25 mm (厚) のステンレス (SUS 304)、その他は実施例 1 と同じで特性もほぼ同じであった。

実施例 3

実施例 2 において、電解液 10 の水分量を (1) 250 ppm、(2) 150 ppm、(3) 50 ppm、(4) 10 ppm とし、初期値 (テスト前) と 2 V 印加、70℃ - 1000 時間後 (テスト後) の変化を比較した。結果は下表のとおりである。

(n=10)

| | テスト前 | | | テスト後 | | | 金属への影響 |
|-----|--------|----------|-----------|--------|----------|-----------|--------|
| | 容量 (F) | 内部抵抗 (Ω) | もれ電流 (mA) | 容量 (F) | 内部抵抗 (Ω) | もれ電流 (mA) | |
| (1) | 2.1 | 0.9 | 0.15 | 1.1 | 7.1 | 0.15 | 若干孔食あり |
| (2) | 2.1 | 0.9 | 0.10 | 1.5 | 3.0 | 0.08 | 若干孔食あり |
| (3) | 2.0 | 1.0 | 0.08 | 1.6 | 1.9 | 0.02 | 異常なし |
| (4) | 2.0 | 1.0 | 0.06 | 1.7 | 1.7 | 0.01 | 異常なし |

この表から明らかなように、電解液中の水分量を 250 ppm としたものは、金属に孔食が発生し、また電解液が分解して絶縁物が電極に付着することに起因して容量が約 50% 低下すると共に、内部抵抗が約 8 倍に増加し、電気二重層キャパシタとして実用に供することができないが、水分量を 150 ppm 以下としたものは、金属に若干の孔食が発生するものの、容量の低下を約 30% 以下に抑制することができると共に、内部抵抗の増加を約 3 倍程度に抑制することができ、電気二重層キャパシタとし

て実用上問題のない特性のものが得られる。すなわち、電解液中の水分量は150ppm以下であることが必要である。

以上のように本発明の電気二重層キャパシタは、水分量が150ppm以下の電解液を含浸したセパレータと、このセパレータの両面に対接されてカーボン系電極材料からなる分極性電極と、これらの組合せ体を収納して底部で前記分極性電極の一方と直接的に電気接触し、かつ集電体兼極板を構成するアルミニウムもしくはステンレス製の金属ケースと、この金属ケースに嵌められて前記分極性電極の他方と直接的に電気接触し、かつ集電体兼極板を構成するアルミニウムもしくはステンレス製の金属ふたと、この金属ふたの周縁と前記金属ケースの開口縁との間に介在されて相互に絶縁するとともに前記金属ケースの開口縁により一体にかしめられた封口体とを備えたもので、電解液の水分量を150ppm以下に規制しているため、ケースあるいはふたとして金属製のものを使用した場合においても、金属の孔食の発生を抑制することができるとともに、電解液が分解して電極に絶縁物が生成付着することに起因する内部抵抗の増大や容量低下を小さくすることができるものである。

また前記ケースあるいはふたは、アルミニウムもしくはステンレスよりなる金属で構成しているため、例えば耐食的な酸化膜が形成される高純度のアルミニウムや不銹鋼であるステンレスの採用により耐食性に優れたものが得られるとともに、この金属ケースあるいは金属ふたは集電体兼極板を構成しているため、両方の分極性電極に加圧ぎみに対向させることにより、金属容器と電極との間の電氣的接続を行うスプリング等は不要となり、さらに両極板の局部のみで接続端子を接触的に受けたり、溶接によつて端子を付けることができるため、独立した電子部品とすることができる。またこの電気二重層キャパシタは直列接続して耐電圧アップを行う場合においても、ゆるい積層型に結束するだけで良く、その効果は大きいものである。」と補正する。

3 「図面の簡単な説明」の項を「第1図は従来例の断面図、第2図はこの発明の一実施例の断面図である。

9……セパレータ、10……電解液、11……封口体、12……金属ふた、13……金属ケース。」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.